

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249565

(P2002-249565A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 G 63/87 | | C 0 8 G 63/87 | 4 F 0 7 1 |
| B 2 9 C 55/02 | | B 2 9 C 55/02 | 4 F 2 1 0 |
| C 0 8 J 5/18 | C F D | C 0 8 J 5/18 | C F D 4 J 0 2 9 |
| // B 2 9 K 67:00 | | B 2 9 K 67:00 | |
| B 2 9 L 7:00 | | B 2 9 L 7:00 | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-48731(P2001-48731)

(22) 出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社フィルム開発研究所堅田フィルムセンター内

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配向ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 従来のアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などの重縮合触媒を主成分としない、新規なポリエステル重縮合触媒を用いて製造されたポリエステルを主たる構成成分とする、透明性、熱安定性、走行性、耐摩耗性に優れた配向ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 アルミニウム及び/又はその化合物と、フェノール系化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配 (S Δ a) が0.004~0.4、三次元十点平均粗さ (S R z) が1.2 μm以下、かつヘイズが5.0%以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム及び／又はその化合物と、フェノール系化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配（ $S \Delta a$ ）が0.004～0.4、三次元十点平均粗さ（ SRz ）が1.2 μm 以下、かつヘイズが5.0%以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルム。

【請求項2】 アルミニウム及び／又はその化合物と、リン化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配（ $S \Delta a$ ）が0.004～0.4、三次元十点平均粗さ（ SRz ）が1.2 μm 以下、かつヘイズが5.0%以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルム。

【請求項3】 前記重縮合触媒がさらにリン化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項4】 リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物であることを特徴とする請求項2または3記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項5】 リン化合物が、一種または二種以上のホスホン酸系化合物であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項6】 リン化合物が、芳香環構造を有する化合物であることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項7】 リン化合物が、下記一般式（1）～

（3）で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【化1】



【化2】



【化3】



（式（1）～（3）中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基

またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

【請求項8】 前記式（1）～（3）中の R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基であることを特徴とする請求項7記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項9】 リン化合物が、フェノール部を同一分子内に有することを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の配向ポリエステルフィルム。

【請求項10】 フェノール部を同一分子内に有するリン化合物が、下記一般式（4）～（6）で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項9記載の配向ポリエステルフィルム。

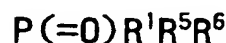
【化4】



【化5】



【化6】

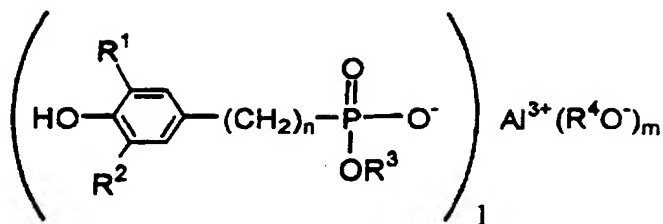


（式（4）～（6）中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造や脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。）

【請求項11】 リン化合物のアルミニウム塩を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配（ $S \Delta a$ ）が0.004～0.4、三次元十点平均粗さ（ SRz ）が1.2 μm 以下、かつヘイズが5.0%以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルム。

【請求項12】 下記一般式（7）で表される化合物から選択される少なくとも1種を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配（ $S \Delta a$ ）が0.004～0.4、三次元十点平均粗さ（ SRz ）が1.2 μm 以下、かつヘイズが5.0%以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルム。

【化 7】



(式(7)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリエステル重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とする配向ポリエステルフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない、新規のアルミニウム系重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルの構成成分とする配向ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば包装用途や工業用途の各種分野において広範囲に使用されている。

【0003】代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合する重縮合法等により、工業的に製造されている。

【0004】従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重合触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ重縮合触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮さ

れる程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出し、ポリエステルの外観が黒ずむため好ましくない。また、金属アンチモンに起因する異物が生じ、欠点の要求が厳しい用途では好ましくない。そのため、アンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

【0005】なお、フィルム用として用いられる場合、ポリエステル中の金属アンチモンの析出は、熔融押出し時のダイスロ金汚れの原因になるだけでなく、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、透明性及色調の要求が厳しい用途では、さらなる改善が求められている。

【0006】上記の問題を解決する方法として、重縮合触媒として三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局ポリエステル中のアンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

【0007】三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されている。しかしながら、これらを用いて製造されたポリエステルは熔融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

【0008】このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0009】チタン化合物を重縮合触媒として用いて重合したポリエステルを溶融成形時の熱劣化を抑制する他の試みとして、例えば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルの重合後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。しかし、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。

【0010】アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物を添加して十分な触媒活性を有するポリエステル重縮合触媒とする技術も公知である。かかる公知の重縮合触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、このアルカリ金属化合物を併用した重縮合触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするとそれらの添加量が多く必要であり、その結果、得られたポリエステル重合体中のアルカリ金属化合物に起因して、少なくとも以下のいずれかの問題を生じる。

【0011】1) 異物量が多くなり、フィルムに使用したときに製膜性やフィルム物性が低下する。

2) ポリエステル重合体の耐加水分解性が低下し、また異物発生により透明性が低下する。

3) ポリエステル重合体の色調の不良、即ち重合体が黄色く着色する現象が発生し、フィルムに使用したときに、成型品の色調が悪化するという問題が発生する。

4) 長時間生産する際、溶融押出し工程において異物の目詰まりによってフィルター昇圧が高くなり、フィルターの交換頻度が短くなり生産性が低下する。

【0012】アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ上記の問題を有しないポリエステルを与える重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

【0013】また、ポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上に製品のコストアップにもつながるので好ましくない。

【0014】以上のような経緯で、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、またはスズ化合物以外の金属成分を主成分とするポリエステル用重縮合触媒であり、触媒活性に優れ、かつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない (a) 熱安定性、(b) 熱酸化安定性、(c) 耐加水分解性の少なくともいずれかに優れ、

しかも異物量が少なく透明性に優れたポリエステルを提供することができる重縮合触媒が望まれている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などの重縮合触媒を主成分としない、新規なポリエステル重縮合触媒を用いて製造されたポリエステルの主たる構成成分とする、透明性、熱安定性、走行性、耐摩耗性に優れた配向ポリエステルフィルムを提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の技術的要旨は、従来のアルミニウム化合物を重縮合触媒として用いて重合したポリエステルの熱安定性を向上する目的で、重合時に各種酸化防止剤や安定剤の添加効果を検討したところ、アルミニウム化合物にフェノール系化合物、リン化合物又はフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を組み合わせることによって、ポリエステルの熱安定性が向上するとともに、もともと触媒活性に劣るアルミニウム化合物が重縮合触媒として十分な活性をもつようになることを見だし、前記重縮合触媒を用いて得られたポリエステルの配向ポリエステルフィルム用原料の主たる構成成分として用い、かつフィルム表面形態及び光学特性を適正化することにより、透明性、熱安定性、走行性、耐摩耗性に優れた配向ポリエステルフィルムが得られることを見出したところにある。

【0017】すなわち、本発明は、アルミニウム及び／又はその化合物と、フェノール系化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルの主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配 ($S \Delta a$) が $0.004 \sim 0.4$ 、三次元十点平均粗さ (SRz) が $1.2 \mu m$ 以下、かつヘイズが 5.0% 以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルムである。

【0018】また、アルミニウム及び／又はその化合物と、リン化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルの主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配 ($S \Delta a$) が $0.004 \sim 0.4$ 、三次元十点平均粗さ (SRz) が $1.2 \mu m$ 以下、かつヘイズが 5.0% 以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルムである。

【0019】また、リン化合物のアルミニウム塩を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルの主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配 ($S \Delta a$) が $0.004 \sim 0.4$ 、三次元十点平均粗さ (SRz) が $1.2 \mu m$ 以下、かつヘイズが 5.0% 以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルムである。

【0020】さらに、前記一般式 (7) で表される化合物から選択される少なくとも1種を含有する重縮合触媒

を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは該表面の三次元平均傾斜勾配 ($S \Delta a$) が 0. 0 0 4 ~ 0. 4、三次元十点平均粗さ ($S R z$) が 1. 2 μm 以下、かつヘイズが 5. 0 % 以下であることを特徴とする配向ポリエステルフィルムである。

【0 0 2 1】

【発明の実施の形態】本発明の配向ポリエステルフィルムの主たる構成成分であるポリエステルの重合する際に使用する重縮合触媒は、アルミニウム及び／又はその化合物とフェノール系化合物を含有する触媒、アルミニウム及び／又はその化合物とリン化合物を含有する触媒、リン化合物のアルミニウム塩を含有する触媒、または前記一般式 (7) で表わされる化合物から選択される少なくとも 1 種を含有する触媒である。

【0 0 2 2】前記アルミニウム及び／又はアルミニウム化合物として、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物を限定なく使用することができる。

【0 0 2 3】アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*is* 30 *o*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、40 これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートが特に好ましい。

【0 0 2 4】前記アルミニウム及び／又はアルミニウム化合物の添加量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 0. 0 0 1 ~ 0. 0 5 モル % が好ましく、さらに好ましくは、0. 0 0 5 ~ 0. 0 2 モル % である。添加量が 0. 0 0 1 モル % 未満である 50

と触媒活性が十分に発揮されない場合があり、添加量が 0. 0 5 モル % 以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果、熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色を低減することができる。

【0 0 2 5】前記重縮合触媒を構成するフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、例えば、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2, 6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-アミル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチル-2-エチル-6-*tert*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*tert*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル) ブタン、トリエチレングリコールビス [3- (3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス [3- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4, 4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、*N, N'*-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*tert*-ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス [(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、トリス (4-*tert*-ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4-ビス (*n*-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、テトラキス [メチレン (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ) ヒドロシナメート] メタン、ビス [(3, 3-ビス (3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブチリックアシッド) グリコールエステル、*N, N'*-ビス [3- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、2, 2'-オギザミドビス [エチル-3- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ビス [2-*tert*-ブチル-4-メチル-6- (3-*tert*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- (β- (3-*t*

ert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオ
 ニルオキシ} エチル] -2,4,8,10-テトラオキサスピロ
 [5,5] ウンデカン, 2,2-ビス [4-(2-(3,5-ジ-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシシナモイルオキシ)) エトキシ
 フェニル] プロパン, β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド
 ロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル, テト
 ラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ
 シフェニル)プロピオネート]メタン, オクタデシル-3-
 (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ
 ネート, 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-
 ブチルフェニル)ブタン, チオジエチレン-ビス[3-(3,5
 -ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネー
 ト], エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-
 ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート], ヘキ
 サメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ
 フェニル)プロピオネート, トリエチレングリコール-ビ
 ス-[-3-(3'-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニ
 ル)]プロピオネート, 1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,
 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル
 オキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタンなどを挙げるこ
 とができる。

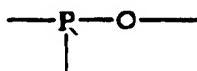
【0026】これらは、同時に二種以上を併用すること
 もできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6-ト
 リス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベン
 ゼン, テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル
 -4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン, チオ
 ジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ
 シフェニル)プロピオネート]が好ましい。

【0027】これらのフェノール系化合物をポリエステル
 の重合時に添加することによって、アルミニウム化合
 物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステ
 ルの熱安定性も向上する。

【0028】前記フェノール系化合物の添加量として
 は、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボ
 ン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に
 対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは
 $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。また、本発明では、フェノ
 ール系化合物にさらにリン化合物をともに用いても良



【0035】
 【化12】



【0036】
 【化13】

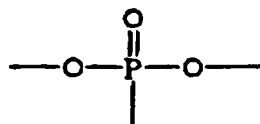
い。

【0029】前記重縮合触媒を構成するリン化合物とし
 ては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホス
 フィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜
 ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフ
 イン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以
 上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ま
 しい。これらの中でも、一種または二種以上のホスホン
 酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きく
 好ましい。

【0030】前記のホスホン酸系化合物、ホスフィン酸
 系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン
 酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化
 合物とは、それぞれ下記式(8)～(13)で表される
 構造を有する化合物のことである。

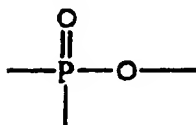
【0031】

【化8】



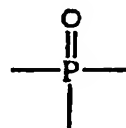
【0032】

【化9】



【0033】

【化10】



【0034】

【化11】



【0037】前記のホスホン酸系化合物としては、例え
 ば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフ
 ェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホス
 ン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジ
 ルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルな
 どが挙げられる。

11

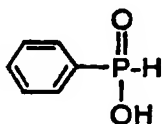
【0038】前記のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

【0039】前記のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0040】ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、リン化合物としては、下記式(14)～(19)で表される化合物を用いることが好ましい。

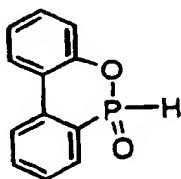
【0041】

【化14】



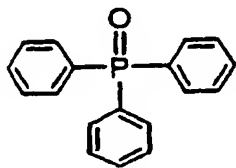
【0042】

【化15】



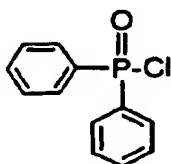
【0043】

【化16】



【0044】

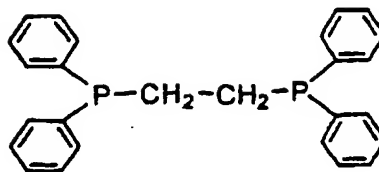
【化17】



【0045】

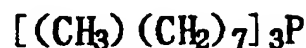
【化18】

12



【0046】

【化19】



【0047】前記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0048】また、前記の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式(20)～(22)で表される化合物を用いると、特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0049】

20 【化20】



【0050】

【化21】



【0051】

【化22】



30

【0052】(式(20)～(22)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

40 【0053】前記の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、上記式(20)～(22)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物が特に好ましい。

【0054】前記の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フ

50

フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルが特に好ましい。

【0055】前記のリン化合物の添加量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

【0056】前記の重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

【0057】また、前記の重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(23)～(25)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式を用いると特に触媒活性が向上するため好ましい。

【0058】

【化23】



【0059】

【化24】



【0060】

【化25】



【0061】(式(23)～(25)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独

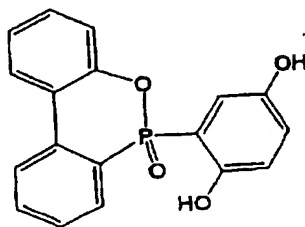
立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

【0062】前記のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(26)～(29)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(28)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルが特に好ましい。

【0063】

【化26】

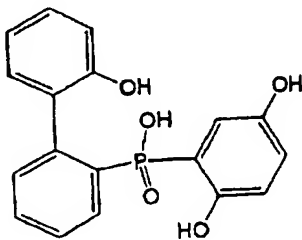
30



【0064】

【化27】

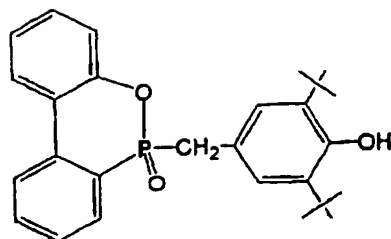
40



【0065】

【化28】

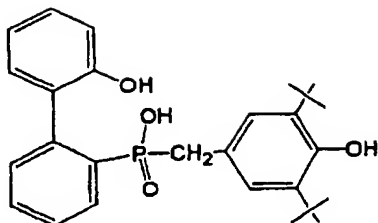
15



16

【0066】

【化29】



【0067】上記の式(28)にて示される化合物としては、例えばSANKO-220(三光株式会社製)が使用可能である。

【0068】これらのフェノール部を同一分子内に有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

【0069】前記のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の添加量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸或多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

【0070】また、前記のリン化合物として、リンの金属塩化合物を用いることが好ましい。前記のリンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

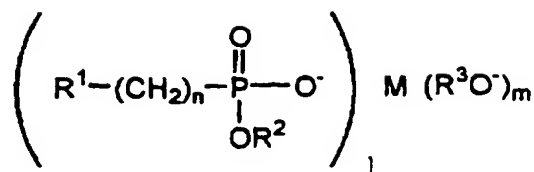
【0071】また、上記のリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgが特に好ましい。

【0072】前記のリンの金属塩化合物として、下記一般式(30)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0073】

【化30】

10



20

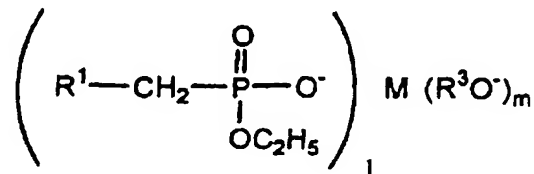
【0074】(式(30)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0075】上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0076】上記一般式(30)で表される化合物の中でも、下記一般式(31)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0077】

【化31】



50 【0078】(式(31)中、 R^1 は水素、炭素数1～

50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、(1+m)は4以下である。Mは(1+m)価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0079】上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。R³O⁻としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0080】上記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0081】上記式(31)の中でも、Mが、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

【0082】前記のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、

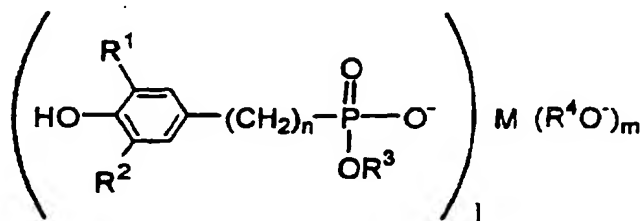
*チル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

【0083】これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]が特に好ましい。

【0084】前記の重縮合触媒を構成する別の好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物は、下記一般式(32)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものである。

【0085】

【化32】



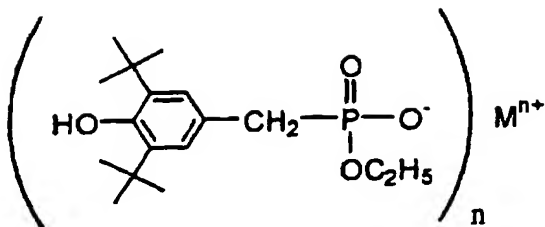
【0086】(式(32)中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R⁴は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R⁴O⁻としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、(1+m)は4以下である。Mは(1+m)価の金属カチオンを表

す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0087】これらの中でも、下記一般式(33)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0088】

【化33】



【0089】(式(33)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1、2、3または4を表す。)

【0090】上記式(32)または(33)の中でも、 M が、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 Li 、 Na 、 Mg が特に好ましい。

【0091】前記の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]が特に好ましい。

【0092】本発明の別の実施形態は、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

【0093】前記の重縮合触媒を構成する好ましい成分であるリン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、

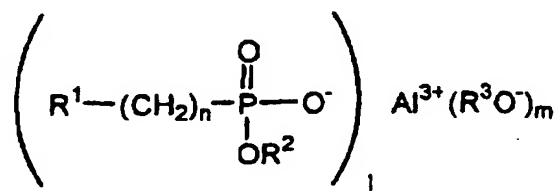
ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

【0094】上記リン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0095】上記の重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式(34)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0096】

【化34】



【0097】(式(34)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 1 は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(1+m)$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

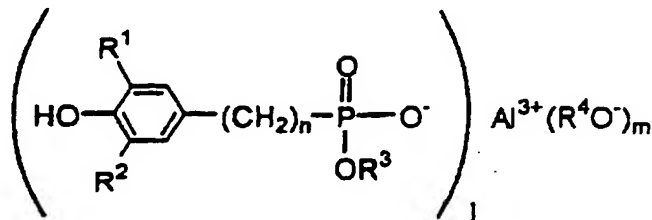
【0098】上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0099】前記のリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミ

ニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。

【0100】これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩が特に好ましい。

*



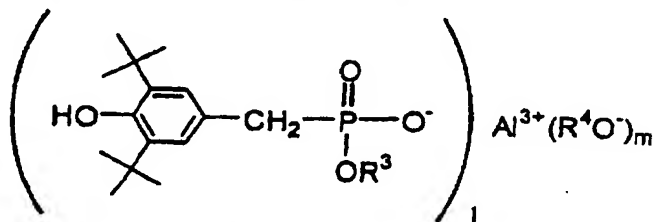
【0103】(式(35)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は3である。 n は※

※1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0104】これらの中でも、下記一般式(36)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0105】

【化36】



【0106】(式(36)中、 R^3 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は3である。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0107】上記の R^3 としては、例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の R^4O^- としては、例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0108】前記のリン化合物のアルミニウム塩として

は、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。

【0109】これらの中で、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩が特に好ましい。

【0110】また、前記リン化合物として $\text{P}-\text{OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物を用いることが好ましい。 $\text{P}-\text{OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内に $\text{P}-\text{OH}$ を少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、 $\text{P}-\text{OH}$ 結合を少なくとも一つ有するホスホ

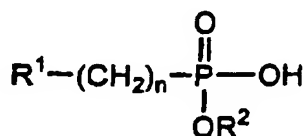
ン酸系化合物を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0111】上記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0112】前記の重縮合触媒を構成するP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物として、下記一般式(37)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0113】

【化37】



【0114】(式(37)中、R¹は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R²は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0115】上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR²としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH₂CH₂OHで表される基などが挙げられる。

【0116】上記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

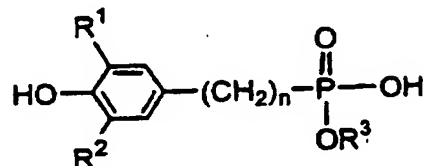
【0117】P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルが特に好ましい。

【0118】また、好ましいリン化合物としては、P-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物が挙げられる。重縮合触媒を構成する好ましいリン化合物で

あるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式(38)で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを意味する。

【0119】

【化38】

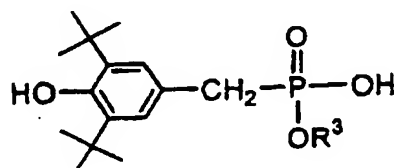


【0120】(式(38)中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0121】これらの中でも、下記一般式(39)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0122】

【化39】



【0123】(式(39)中、R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0124】上記のR³としては、例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH₂CH₂OHで表される基などが挙げられる。

【0125】前記のP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ

10

20

30

40

50

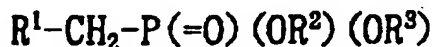
25

-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルが特に好ましい。

【0126】好ましいリン化合物としては、化学式(40)であらわされるリン化合物が挙げられる。

【0127】

【化40】



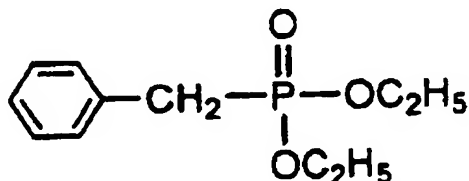
【0128】(式(40)中、 R^1 は炭素数1~49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1~49の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0129】また、更に好ましくは、化学式(40)中の R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

【0130】前記リン化合物の具体例を以下に示す。

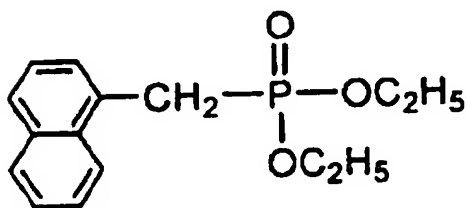
【0131】

【化41】



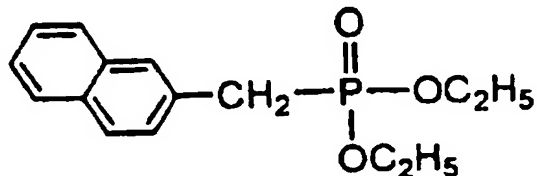
【0132】

【化42】



【0133】

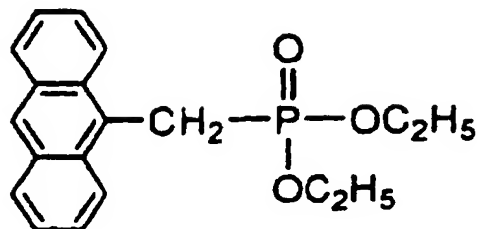
【化43】



【0134】

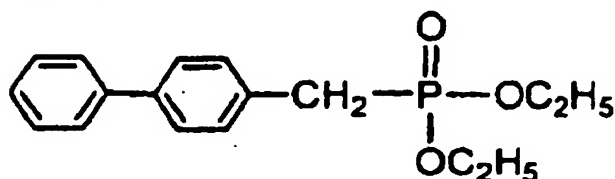
【化44】

26



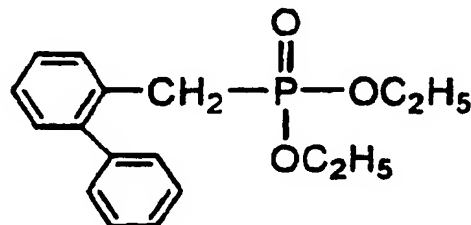
【0135】

【化45】



【0136】

【化46】

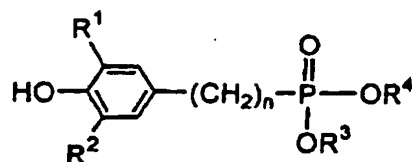


【0137】また、前記リン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいためより好ましい。

【0138】重縮合触媒として使用することが好ましい別のリン化合物は、下記一般式(47)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

【0139】

【化47】



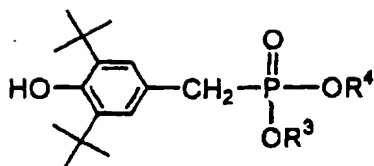
【0140】(上記式(47)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。

40 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0141】上記一般式(47)の中でも、下記一般式(48)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。

【0142】

50 【化48】



【0143】(上記式(48)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0144】上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

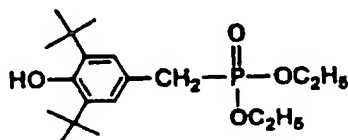
【0145】前記の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

【0146】これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルが特に好ましい。

【0147】重縮合触媒として使用することが好ましい別のリン化合物は、化学式(49)、化学式(50)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

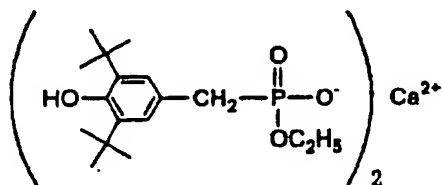
【0148】

【化49】



【0149】

【化50】



【0150】上記の化学式(49)で示される化合物としては、Irganox 1222 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) が市販されている。また、化学式

(50)にて示される化合物としては、Irganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) が市販されている。

【0151】リン化合物は、一般に酸化防止剤としてはよく知られていたが、これらのリン化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合を大きく促進することは知られていない。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルの熔融重合する際に、リン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

【0152】即ち、前記のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムの含有量が少量でも、十分な触媒効果を発揮することができる。

【0153】前記のリン化合物の添加量は、ポリエステルの構成するジカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して、0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合がある。一方、0.1モル%を超えて添加すると、逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合がある。また、その低下の傾向は、アルミニウムの添加量等により変化する。

【0154】リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とし、アルミニウム化合物の添加量を低減し、さらにコバルト化合物を添加することにより、アルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止することが検討されているが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では両者を両立することは困難である。

【0155】前記の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重縮合触媒が得られ、この重縮合触媒により重合したポリエステルを使用することにより、熔融成形後のポリエステルフィルムの熱安定性が改善される。

【0156】また、前記リン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても、前記添加効果は見られない。さらに、前記のリン化合物を前記好ましい添加量の範囲で、従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重縮合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合反応を促進する効果は認められない。

【0157】一方、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることも好ましい態

様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

【0158】アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとすると、触媒添加量を多くする必要がある。

【0159】アルカリ金属化合物を併用した場合、それに起因する異物量が多くなり、フィルム製造時の溶融押出し工程でフィルター交換頻度が短くなったり、フィルム欠点が増加する傾向がある。

【0160】また、アルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとすると、得られたポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。

【0161】アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を添加する場合、その添加量M(モル%)は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モル%であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル%であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル%である。

【0162】すなわち、アルカリ金属やアルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。また、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることもない。

【0163】アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物の添加量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

【0164】前記アルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。

【0165】アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、アルカリ金属としては、特にLi、Na、Kが好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、

安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0166】これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはジエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。

【0167】さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受けやすくなるとともに、重合したポリエステルは着色しやすくなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。

【0168】従って、前記のアルカリ金属またはその化合物、アルカリ土類金属またはその化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

【0169】本発明の配向ポリエステルフィルムの主たる構成成分であるポリエステルは、熱安定性パラメータ(TS)が下記式を満たすことが好ましく、より好ましくは0.25以下、特に好ましくは0.20以下である。TSが0.30未満のポリエステルを用いることにより、フィルムを製造する際の溶融押出し工程における熱安定性に優れ、着色や異物の発生の少ない配向ポリエステルフィルムが得られる。

(1) $TS < 0.30$

【0170】TSは下記方法により算出する。固有粘度([IV]₀)が約0.65dl/gのポリエステル1gをガラス試験管に入れ、130℃で12時間真空乾燥する。次いで、非流通窒素雰囲気下で300℃にて2時間溶融状態に維持した後、サンプルを取り出し冷凍粉碎

する。それを真空乾燥後、固有粘度（ $[IV]_r$ ）を測定する。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合には、次式により計算することができる。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_r^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

【0171】非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジenchippを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100 Torrとなるように窒素を封入して封管した状態である。

【0172】また、本発明で使用するポリエステルは、熱酸化安定性パラメータ（TOS）が下記式（2）を満たすことが好ましく、より好ましくは0.09以下、さらに好ましくは0.08以下である。

(2) $TOS < 0.10$

【0173】TOSは下記方法により算出する。固有粘度（ $[IV]_i$ ）が約0.65 dl/gの溶融重合して得られたポリエステルレジenchippを冷凍粉碎し、20メッシュ以下の粉末にする。その粉末を130℃で12時間真空乾燥し、0.3gをガラス試験管に入れる。次いで、70℃で12時間真空乾燥し、さらにシリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後、固有粘度（ $[IV]_{r1}$ ）を測定する。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合には、次式により計算することができる。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{r1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

上記式において、 $[IV]_i$ および $[IV]_{r1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV（dl/g）を指す。

【0174】シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方法が例示できる。

【0175】また、本発明に使用するポリエステルは、耐加水分解性パラメータ（HS）が下記式（3）を満たすことが好ましく、より好ましくは0.09以下、特に好ましくは0.085以下である。

(3) $HS < 0.10$

【0176】HSは下記方法により算出する。固有粘度が約0.65 dl/g（試験前： $[IV]_i$ ）の溶融重合して得られるポリエステルチップを冷凍粉碎し20メッシュ以下の粉末にする。130℃で12時間真空乾燥した後、その1gを純水100mlと共にビーカーに入れる。密閉系にして、130℃で加熱、加圧した条件下で6時間攪拌した後、固有粘度（ $[IV]_{r2}$ ）を測定する。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合には、次式により計算することができる。

$$HS = 0.245 \times \{ [IV]_{r2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

【0177】HSの測定に使用するビーカーは、酸やア

ルカリの溶出のないものを使用する。具体的には、ステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

【0178】また、本発明に使用するポリエステルは、ポリエステルの溶液ヘイズ値（SH）が下記式（4）を満たすことが好ましく、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.0以下である。

(4) $SH < 3.0$ (%)

【0179】SHは下記方法により算出する。固有粘度が約0.65 dl/gの溶融重合したポリエステルレジenchippをp-クロロフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3/1混合溶媒（重量比）に溶解して8g/100mlの溶液とする。セル長1cmのセルに、前記溶液を充填し、ヘイズメーターを用いて、溶液ヘイズ値を測定する。

【0180】前記の、TS、TOS、HS、SHを測定するために使用するポリエステルレジenchippは、溶融重合後、溶融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジenchippの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchippを使用する。

【0181】また、カラー測定を行う場合は、レジenchippは、溶融重合工程を経た後、溶融状態からの急冷によって作製された実質的に非晶のものを使用する。実質的に非晶のレジenchippを得る方法としては、例えば、溶融重合後反応系からポリマーを取り出す際に、反応系の吐出口からポリマーを吐出させた直後に冷水にて急冷し、その後十分な時間冷水中で保持した後チップ状にカットして得る方法などが例示できる。

【0182】このようにして得られたレジenchippは、外観上、結晶化による白化は認められず透明なものが得られる。このようにして得られたレジenchippは、約一昼夜室温にて濾紙等の上で風乾した後、カラー測定に使用される。上記の操作の後、レジenchippは外観上、結晶化による白化は認められず透明なままである。なお、カラー測定用のレジenchippには二酸化チタン等の外観に影響を及ぼす添加剤は一切使用しない。カラー測定用に用いるレジenchippの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchippを使用する。

【0183】本発明で使用するポリエステルには、さらに、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加することが好ましい態様である。

【0184】コバルト化合物はそれ自体ある程度の重合活性を有していることは知られている。しかしながら、前記のように十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると、得られるポリエステルフィルムの色調の低下や熱安定性の低下が起こる。

【0185】本発明で用いるポリエステルは、色調及び熱安定性が良好であるが、コバルト化合物を上記のよう

な少量で、かつ添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステルの色調の低下を起こすことなく、着色をさらに効果的に消去できる。

【0186】前記コバルト化合物の添加する目的は、着色を消去することにより、添加時期は重合工程のどの段階であつてもよく、重合反応終了後であつてもかまわない。

【0187】コバルト化合物の種類に特に限定はないが、例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。中でも、特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

【0188】コバルト化合物の添加量は、最終的に得られるポリエステルに対して、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が50ppm以下で、かつコバルト原子の量は10ppm未満とすることが好ましい。より好ましくは、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が40ppm以下で、かつコバルト原子の量は8ppm以下、さらに好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計量が25ppm以下で、かつコバルト原子は5ppm以下である。

【0189】ポリエステルの熱安定性の点から、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が50ppmより少ないこと、コバルト原子の量が10ppm以下であることが好ましい。また、十分な触媒活性を有するためには、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が0.01ppmより多いことが好ましい。

【0190】本発明で用いるポリエステルは、ポリエステル重合触媒として前記の特定の触媒を用いる以外は、従来公知の製造方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させた後重縮合する方法、もしくはテレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後重縮合する方法、のいずれの方法でも行うことができる。また、重合装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0191】本発明で用いるポリエステルの触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の請求項に記載の触媒を用いることもできる。また、前記の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルフィルムを製造に適したポリエステルを製造する

ことが可能である。

【0192】本発明で用いるポリエステルの重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えば、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階、重縮合反応の開始直前、あるいは重縮合反応途中の任意の段階で、反応系への添加することが出来る。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0193】本発明で用いるポリエステルの重縮合触媒の添加方法は、特に限定されないが、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよい。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくは本発明のフェノール系化合物もしくはリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはフェノール系化合物もしくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよいし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。

【0194】本発明で用いるポリエステルの重縮合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒を、ポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題が生じない範囲内において、適量共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

【0195】具体的には、アンチモン化合物の添加量は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子換算で50ppm以下とすることが好ましく、より好ましくは30ppm以下の量である。アンチモン原子換算量が50ppmを超えると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルが黒っぽくなり外観上好ましくない。また、金属アンチモンに起因する異物が増加し、特に欠点に対する要求が厳しい用途では好ましくない。

【0196】チタン化合物の添加量は、重合して得られるポリエステルに対してチタン原子換算で10ppm以下の量とすることが好ましく、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下である。チタン原子換算量が10ppmを超えると、得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

【0197】ゲルマニウム化合物の添加量は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子換算で20ppm以下とすることが好ましく、より好ましくは10ppm以下である。ゲルマニウム原子換算量が20ppmを超えると、コスト的に不利となるため好ましくない。

【0198】本発明で用いるポリエステルの重合する際には、本願請求項に記載の触媒に加え、アンチモン化合物、チタン化合物、マンガン化合物、スズ化合物を1種又は2種以上を使用することができる。

【0199】前記アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物の種類は特に限定はない。

【0200】具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。

【0201】また、チタン化合物としては、テトラ n -プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n -ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ $tert$ -ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蔞酸チタン等が挙げられ、これらのうちテトラ n -ブトキシチタネートが好ましい。

【0202】さらに、ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0203】スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

【0204】本発明でフィルム原料として使用するポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体からなるもの、または環状エステルからなるものをいう。

【0205】好ましいポリエステルとしては、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルである。

【0206】主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

【0207】主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対し

てアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

【0208】ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン- p , p' -ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0209】これらのジカルボン酸のうち、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0210】ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0211】特に好ましくは、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体である。必要に応じて、他のジカルボン酸を構成成分としてもよい。

【0212】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0213】グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング

リコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオールなどのアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキッドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0214】これらのグリコールのうち、アルキレングリコールが好ましく、さらに好ましくは、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノールである。また、前記アルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良く、同時に2種以上を使用しても良い。

【0215】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0216】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0217】環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチルβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0218】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0219】本発明で用いるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレー

ト、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、特に好ましくはポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体である。

【0220】また、本発明で用いるポリエステルには、公知のリン化合物を共重成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9, 10-ジヒドロ-10-オキサ-2, 3-カルボキシプロピル-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0221】さらに、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン酸を本発明で用いるポリエステルの共重成分とすることにより、配向ポリエステルフィルムにした際の各種インクとの密着性改善の点で好ましい態様である。

【0222】共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。この中でも、5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体が特に好ましい。

【0223】金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルの構成する酸成分に対して、0.3~10.0モル%が好ましく、より好ましくは0.80~5.0モル%である。

【0224】また、ポリエステルの重合後に、得られたポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

【0225】本発明で用いるポリエステル中には、使用する目的に応じて、無機粒子、耐熱性高分子粒子、架橋高分子粒子などの不活性粒子、蛍光増白剤、紫外線防止剤、赤外線吸収色素、熱安定剤、界面活性剤、酸化防止剤などの各種添加剤を1種もしくは2種以上含有させることができる。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

【0226】次に、本願発明の配向ポリエステルフィル

ムの製造方法について詳しく説明する。前記の特定の触媒を用いて重合したポリエステル樹脂を溶融押出しし、T-ダイスより冷却回転ロール上にシート状に成型し、未延伸シートを作成する。この際、例えば特公平6-39521号公報、特公平6-45175号公報に記載の技術を適用することにより、高速製膜性が可能となる。また、複数の押出し機を用い、コア層、スキン層に各種機能を分担させ、共押出し法により積層フィルムとしても良い。

【0227】本発明の配向ポリエステルフィルムは、公知の方法を用いて、ポリエステルのガラス転移温度以上結晶化温度未満で、少なくとも一軸方向に1.1~6倍に延伸することにより得ることができる。

【0228】例えば、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する場合、縦方向または横方向に一軸延伸を行い、次いで直交方向に延伸する逐次二軸延伸方法、縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸する方法、さらに同時二軸延伸する際の駆動方法としてリニアモーターを用いる方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法な、同一方向に数回に分けて延伸する多段延伸方法を採用することができる。

【0229】さらに、延伸終了後、フィルムの熱収縮率を低減させるために、(融点-50℃)~融点未満の温度で30秒以内、好ましくは10秒以内で熱固定処理を行い、0.5~10%の縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが好ましい。

【0230】得られた配向ポリエステルフィルムの厚みは、1~1000μmであることが好ましく、より好ましくは5~500μmであり、さらに好ましくは10~200μmである。1μm未満では腰が無く取り扱いが困難である。また1000μmを超えると硬すぎて取り扱いが困難となる。

【0231】また、接着性、離型性、制電性、赤外線吸収性、抗菌性、耐擦り傷性、などの各種機能を付与するために、配向ポリエステルフィルム表面にコーティング法により高分子樹脂を被覆してもよい。また、被覆層にのみ無機及び/又は有機粒子を含有させて、易滑高透明ポリエステルフィルムとしてもよい。さらに、無機蒸着層を設け酸素、水、オリゴマーなどの各種バリア機能を付与したり、スパッタリング法などで導電層を設け導電性を付与することもできる。

【0232】また、本願発明の配向ポリエステルフィルムは、滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために、フィルム表面に凹凸を形成させることが重要である。フィルム表面に凹凸を付与するためには、ポリエステルの重合工程で無機及び/又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加する外部粒子添加法、重合工程で触媒残渣とポリエステルの構成成分とを反応させて不溶性の粒子を析出させる内部粒子法、被覆層に前記粒子を含有させる方法、薄膜層表面に凹凸が付

与されたロールなどでエンボス加工する方法、レーザービームなどで表面凹凸をパターンニングする方法、などが挙げられる。

【0233】本発明の配向ポリエステルフィルムは、フィルム表面の三次元平均傾斜勾配(SΔa)が0.004~0.4、三次元十点平均粗さ(SRz)が1.2μm以下、かつヘイズが5.0%以下であることが必要である。

【0234】フィルム表面の三次元平均傾斜勾配(SΔa)は、中心面に水平な各スライスレベルにおけるフィルムの突起部の断面積及び個数を求め、各スライスレベルにおける突起部断面の平均面積を算出して平均円半径に換算する。高さの変化に対する平均円半径の変化の比(勾配)を各スライスレベルの切断平面で求め、各値を平均した値を三次元平均傾斜勾配(SΔa)と定義する。三次元平均傾斜勾配(SΔa)は、フィルムの走行性と良い相関があるパラメータである。SΔaは0.004~0.4であることが必要であり、SΔaが0.004未満では、走行性が不良となり、その結果耐摩耗性が悪化する。一方、SΔaが0.4を超えると、透明性が悪化するため好ましくない。

【0235】また、フィルム表面の三次元十点平均粗さ(SRz)は、粗さ曲面から基準面積分だけ抜き取った部分の平均線に平行な平面のうち高い方から1~5番目までの山の平均と、深い方から1~5番目までの谷の平均との間隔をμm単位で表したものである。すなわち、三次元十点平均粗さ(SRz)は大突起の高さの指標であり、SRzが大きいということは突起高さの大きい突起が存在することを意味している。SRzは1.2μm以下であることが必要であり、SRzが1.2μmを超えると、耐摩耗性が悪化する。

【0236】さらに、本発明の配向ポリエステルフィルムは、ヘイズが5.0%以下であることが必要であり、好ましくは4.0%以下であり、より好ましくは3.0%以下であり、特に好ましくは2.0%以下である。前記ヘイズには、表面ヘイズも内部ヘイズも含まれる。フィルムのヘイズが5.0%を超えると透明性が悪化して好ましくない。

【0237】また、本発明の配向ポリエステルフィルムは、光線透過率が80%以上であることが好ましく、特に好ましくは85%以上である。

【0238】本発明の配向ポリエステルフィルムは、高温下における耐熱性の優れたフィルムを要求されることがあり、その場合には、前記延伸方式の選択のほかに、延伸の条件が大きく影響する。したがって、熱寸法安定性が厳しく要求される用途に使用する場合には、配向ポリエステルフィルムは150℃における熱収縮率が2.0%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5%以下であり、特に好ましくは0.3%以下である。150℃における熱収縮率が2.0%を越えると、例えば

PPC複写で原図を印刷する際に原図からの寸法変化を生じたり、平面性が悪化するために好ましくない。

【0239】そこで、熱収縮率を下げるために、フィルム製造時の熱固定温度を高くしすぎたり、時間を長くすると、フィルム表面の熱結晶化が進み、耐摩耗性が不良になりやすくなる。そのため、縦延伸処理後に緩和処理を行うことや、熱固定温度及び時間を一定範囲に保つこと、更に必要に応じて熱固定処理後に横及び／又は縦弛緩処理することが好ましい。ここで、縦延伸後の縦弛緩処理は延伸温度以上、冷結晶化温度以下で、縦弛緩処理後のフィルムの150℃における熱収縮率が2.0%以下になるように弛緩処理し、熱固定処理は220℃以上融点未満の温度で30秒以内、好ましくは10秒以内で行い、横及び縦方向の弛緩処理は熱固定処理の最高温度以下で平面性が乱れない程度に弛緩処理することが好ましい。

【0240】前記の特性値の制御は、ポリエステルのも性(熱安定性、固有粘度など)、ポリエステル中または被覆層中の不活性粒子の特性(平均粒子径、粒子径の標準偏差、形状、粒子の屈折率、硬さなど)及びその含有量、製膜条件(延伸倍率、延伸温度、延伸速度、熱固定温度、弛緩処理温度、弛緩率など)によって行うことができる。

【0241】不活性粒子の種類及び含有量は、三次元平均傾斜勾配($S\Delta a$)、三次元十点平均粗さ(SR_z)、及びヘイズが、本願発明の範囲内であれば特に限定されるものではないが、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリナイト等の金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の塩または耐熱性高分子粒子など、ポリエステル樹脂に対し不活性な粒子が例示される。これらの不活性粒子は、いずれか一種を単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0242】ヘイズを小さくするためには、ポリエステルに含有させる不活性粒子としては、粒子の屈折率がポリエステルに近いシリカ、ガラスフィラー、アルミナ・シリカ複合酸化物粒子が好ましく、可視光線の波長よりも小さな粒子径を有する粒子が好ましく、含有量も低いほうが良い。また、延伸張力が大きくなると、粒子周囲に発生するボイドが大きくなるため、延伸張力が低くなるように、すなわち、延伸温度を高目にする又は延伸倍率を小さくするように延伸条件を適正化する必要がある。さらに、積層構成とし、中心層のポリエステル層には不活性粒子を含有させず、表面層のみ粒子を含有する方法もヘイズを小さくするのにきわめて有効な方法である。

【0243】三次元平均傾斜勾配($S\Delta a$)を大きくするためには、粒子含有量を多くして突起の個数を増やせば良いが、フィルムの透明性は悪化する方向になるので、むしろ、ポリエステル中に含有させる不活性粒子を

球状で粒子径を均一なものを使用することが好ましい。

【0244】前記の不活性粒子は、平均粒子径が0.01~3.5 μm であることが好ましく、粒子径のばらつき度(標準偏差と平均粒子径との比率)が25%以下であることが好ましい。また、粒子の形状は、面積形状係数が60%以上の粒子が1種類以上含まれていることが好ましい。このような特性を有する不活性粒子をポリエステル樹脂に対し0.005~2.0重量%含有させることが好ましく、特に好ましくは1.0重量%以下である。

【0245】上記の面積形状係数は、次式によって求めることができる。

面積形状係数(%) = (粒子の投影断面積/粒子に外接する円の面積) \times 100

【0246】本発明の配向ポリエステルフィルムは、好ましくは帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、壁紙用、OHPフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用近赤外線吸収フィルム、タッチパネルやエレクトロルミネッセンス用の透明導電性フィルム、マスキングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護(TAC)用、偏向板や位相差板の検査用プロテクトフィルム及び／又はセパレータフィルム、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、紫外線防止用、バックグランドテープ用などに用いられる。

【0247】帯電防止用フィルムとしては、例えば特許第2952677号公報、特開平6-184337号公報に記載の技術を用いることができる。易接着性フィルムとしては、例えば特公平07-108563、特開平10-235820、特開平11-323271号公報に、カード用としては例えば特開平10-171956、特開平11-010815号公報に記載の技術を本発明のフィルムに適用できる。

【0248】ダミー缶用としては、例えば特開平10-101103号公報に記載のシート状筒体の代わりに、本発明のフィルム上に意匠を印刷し筒状、半筒状にしたものを用いることができる。建材用、建材用化粧版、化粧材用としては、例えば特開平05-200927号公報に記載の基材シート、特開平07-314630号公報に記載の透明シートとして本発明のフィルムを用いることができる。

【0249】OHP用(オーバーヘッドプロジェクタ用)としては特開平06-297831号公報に記載の透明樹脂シート、特開平08-305065号公報に記載の透明高分子合成樹脂フィルムとして本発明のフィル

ムを用いることができる。

【0250】インクジェット記録用としては、例えば特開平05-032037号公報に記載の透明基材として本発明のフィルムを用いることができる。昇華転写記録用としては例えば特開2000-025349号公報に記載の透明なフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。レーザービームプリンタ用、電子写真記録用としては例えば特開平05-088400号公報に記載のプラスチックフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。熱転写記録用としては、例えば特開平07-032754号公報に感熱記録用としては、特開平11-034503号公報にそれぞれ記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。

【0251】プリント基板用としては、例えば特開平06-326453号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。メンブレンスイッチ用としては例えば特開平05-234459号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。

【0252】光学フィルター（熱線フィルター、プラズマディスプレイ用）としては、例えば特開平11-231126号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。透明導電性フィルム、タッチパネル用としては、例えば特開平11-224539号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。

【0253】マスキングフィルム用としては、例えば特開平05-273737号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真製版用としては例えば特開平05-057844号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真用ネガフィルムとしては、例えば特開平06-167768号公報の段落番号【0123】に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。

【0254】位相差フィルム用としては、例えば特開2000-162419号公報に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。セパレータ用としては、例えば特開平11-209711号公報の段落番号【0012】に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。紫外線防止用としては、例えば特開平10-329291号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。

【0255】農業用フィルムとしては、特開平10-166534号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明のフィルムを適用することにより得ることができる。粘着シートとしては、例えば特開平06-22856号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明の配向ポリエステルフィルムを適用することにより得ることができる。

【0256】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例において用いた評価方法を以下に説明する。

【0257】〔評価方法〕

(1) リン化合物の評価

(a) ¹H-NMR測定

化合物をCDCl₃またはDMSOに溶解させ、室温下でVarian GEMINI-200を使って測定した。

【0258】(b) 融点測定

化合物をカバーガラス上にのせ、Yanaco MICRO MELTING POINT APPARATUSを使って1℃/分の昇温速度で測定した。

【0259】(c) 元素分析

リンの分析は、PETレジンチップを湿式分解後、モリブデンブルー比色法を用いて行った。その他の金属は、灰化/酸溶解後、高周波プラズマ発光分析および原子吸光分析を用いて行った。

【0260】(2) ポリエステルの特性

(a) 固有粘度(IV)

ポリエステルをフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの6/4(重量比)混合溶媒を使用して溶解し、温度30℃にて測定した。

【0261】(b) 酸価

ポリエステル重合体0.1gをベンジルアルコール10mlに溶解した後、0.1N-NaOHのメタノール/ベンジルアルコール(=1/9)の溶液を使用して滴定により測定した。

【0262】(c) 色相

ポリエステル重合体の色相は、溶融重合したレジンチップ用い、色差計(東京電色(株)製、MODEL TC-1500MC-88)を使用して、L値、a値、b値を測定した。

【0263】(d) 示差走査熱量分析(DSC)

TAインスツルメンツ社製DSC2920を用いて測定した。ポリエステル10.0mgをアルミパンに入れ、50℃/分の昇温速度で280℃まで加熱し、280℃に達してから1分間保持した後即座に、液体窒素中でクエンチした。その後、室温から20℃/分の昇温速度で300℃まで昇温し、昇温時結晶化温度T_{c1}ならびに融点T_mを求めた。300℃に達してから2分間保持した後、10℃/分で降温し、降温時結晶化温度T_{c2}を求めた。T_{c1}、T_m、T_{c2}はそれぞれのピーク温度とした。

【0264】(e) 熱安定性パラメータ(TS)

PETレジンチップ([IV]₀)1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を5回以上繰り返した。次いで、1.00mmHgの窒素を封入して封管し、300℃の塩バスに浸漬して2時間溶融状態に

維持した。その後、サンプルを取り出して冷凍粉碎して真空乾燥し、 $[IV]_{x2}$ を測定し、下記計算式を用いて求めた。式は、既報（上山ら：日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年）から引用した。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_{x2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

【0265】(f) 熱酸化安定性パラメータ (TOS) PETレジンチップ ($[IV]_i$) を冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にした。この粉末を130℃で12時間真空乾燥し、粉末300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した。次いで、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230℃の塩バスに浸漬して15分間加熱した後の $[IV]_{x1}$ を測定した。TOSは、上記TSと同じ計算式を用い、下記のように求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_{x1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV (dl/g) を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル（米国スペックス社製、6750型）を用いて行った。専用セルに約2gのレジンチップと専用のインパクトを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、次いでRATE10（インパクトが1秒間に約20回前後する）で5分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{x1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

【0266】(g) 耐加水分解性パラメータ (HS) PETレジンチップ（試験前： $[IV]_i$ ）を上記と同様に冷凍粉碎し、20メッシュ以下の粉末にした。その粉末を130℃で12時間真空乾燥した。加水分解試験はミニカラー装置（株）テクサム技研、TypeMC12.EL B）を用いて行った。上記粉末1gを純水100mlと共に専用ステンレスビーカーに入れてさらに専用の攪拌翼を入れ、密閉系にして、ミニカラー装置にセットし130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した。試験後のPETをグラスフィルターで濾取し、真空乾燥した後IVを測定し（ $[IV]_{x2}$ ）、以下の式により耐加水分解性パラメータ (HS) を求めた。

$$HS = 0.245 \{ [IV]_{x2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

【0267】(3) 不活性粒子の特性

(a) 平均粒子径及び粒子径のばらつき度

不活性粒子を走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、S-510型）で観察し、写真撮影したものを拡大して複写し、粒子の外形をトレースし任意に200個の粒子を黒く塗りつぶした。この像を画像解析装置（ニコン社製、ルーゼックス2D）を用いて、それぞれの粒子の水平方向のフェレ径を測定し、その平均値を平均粒子径とした。また、粒子径のばらつき度は下記の式により算出した。

粒子径のばらつき度 (%) = (粒子径の標準偏差 / 平均粒子径) × 100

【0268】(b) 面積形状係数

平均粒子径の測定に用いたトレース像から任意に20個の粒子を選び、上記(a)で用いた画像解析装置を用いて、それぞれの粒子の投影断面積を測定した。また、それらの粒子に外接する円の面積を算出し、下記の式により算出した。

面積形状係数 (%) = (粒子の投影断面積 / 粒子に外接する円の面積) × 100

【0269】(4) フィルム特性

(a) フィルムの熱安定性

得られたキャストフィルムの外観を目視で観察し、フィルムの着色の程度により、下記の基準により、ランク付けを行った。

◎：着色がない。

○：わずかに着色している。

△：着色している。

×：著しく着色している。

【0270】(b) 三次元表面粗さパラメータ

ポリエステルフィルムの表面を触針式三次元表面粗さ計（株式会社小坂研究所社製、SE-3AK）を用いて、触針先端半径2μm、触針荷重30mg、カットオフ値0.25mm、X倍率は200倍、Y倍率は500倍、Z倍率は20,000倍とした。フィルムの長手方向に測定長1mmにわたって、触針の送り速さ0.1mm/秒で測定し、送りピッチ2μmで500点に分割し、各点の高さを三次元粗さ解析装置（TDA-21）に取り込ませた。これと同様の操作をフィルムの幅方向について2μm間隔で連続的に150回、即ちフィルムの幅方向0.3mmにわたって行い、解析装置にデータを取り込ませた。次に、前記解析装置を用いて、三次元平均傾斜勾配 (SΔa) および三次元十点平均粗さ (SRz) を自動的に算出する。

【0271】ここで、SΔaとは、具体的には、前記触針式三次元表面粗さ計により、一定間隔で離れた所定数の測定箇所の高さを測定し、これらの測定値を三次元表面粗さ解析装置に取り込んで得られる値をいう。より具体的には、得られる表面粗さ曲線をサインカーブで近似し、データを合わせて三次元のデータを得、中心面を基準面として、突起の数と高さから面全体の傾斜勾配を算出する。

【0272】中心面上にX軸およびY軸からなる直交座標軸系を置き、中心面に直交する軸をZ軸とし、中心面上にX軸方向長さLx、Y軸方向長さLy、面積Lx × Ly = Smの部分抜き取り、この抜き取り部分から、SΔaは下記の式で表される。

【0273】

【数1】

$$S \Delta a = \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \sqrt{\{(\delta f / \delta x)^2 + (\delta f / \delta y)^2\}} dx dy$$

【0274】ここで、 $Z = f(x, y)$ は、上記直交座標軸上の位置 (x, y) におけるフィルム表面の高さ Z を表す関数を意味し、 $L_x = 500$ 、 $L_y = 150$ である。

【0275】(c) ヘイズ

ヘイズメーター（東京電色社製、TC-H3DP）で位置を変えて各8点を2回測定する。計16点の測定値の10 平均値を求め、ヘイズとする。

【0276】(d) 走行性

PPS複写機（リコー株式会社製、RICOPY FT 6860）にA4サイズにカットしたフィルムを100枚重ね連続で複写した。重送無く1枚ずつ搬送できれば○、詰まったり、1枚ずつ搬送できなかったら×とした。

【0277】(e) 耐摩耗性

フィルムを1/2インチサイズに細幅にスリットし、図1に示した走行試験機を用いて、金属固定ロールにこすり付けて走行させたとき、一定の供給張力に体してガイド20 ロール通過後、白粉のロールへの付着量を目視で評価し、次のランク付けで表す。

1級：非常に多い

2級：多い

3級：ややあり

4級：ほとんどなし

5級：全くなし

【0278】(実施例1)

【ポリエステル合成】高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として塩化アルミニウムの13g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%とIrganox 1425（チバ・スペシャルティケミカルズ社製）の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.02mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa 40 (0.1 Torr) としてさらに275℃、13.3Paで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間（AP）は75分であった。重縮合にて得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。

【0279】得られたPETレジンの特性は、固有粘度が0.65dl/g、酸価が1.4eq/ton、DEGが2.1mol%であった。また、熱特性は、融点（Tm）が257.4℃、昇温結晶化温度（Tc1）が155.6℃、降温結晶化温度（Tc2）が181.5 50

℃であった。色相はL値が68.5、a値が-2.7、b値が5.3であった。

【0280】また、上記のPETレジンのチップの熱安定性パラメータ（TS）は0.17、熱酸化パラメータ（TOS）は0.01未満、耐加水分解性パラメータ（HS）は0.05、溶液ヘイズ（SH）は0.1%であった。

【0281】〔フィルムの製膜〕PETレジンのチップを135℃で10時間真空乾燥した。前記PETレジンのチップと平均粒子径1.0μm、粒子径のばらつき度が20%、面積形状係数が80%のシリカ粒子をPETに対し0.2重量%となるように二軸押し出し機に定量供給し、280℃でシート状に熔融押し出しして、表面温度20℃に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ1400μmのキャストフィルムを得た。

【0282】次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。引き続いて、テンターで、120℃で幅方向に4.0倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260℃、0.5秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに200℃で23秒間3%の弛緩処理をし、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。また、フィルムの黒ずみは、重合触媒として従来の三酸化アンチモンを用いて製造したポリエステルのフィルム原料とした場合と比べ改善されていた。

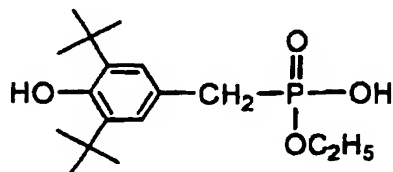
【0283】(実施例2)

(リン化合物の合成例)

下記式(51)で表されるリン化合物（リン化合物A）の合成

【0284】

【化51】



【0285】1. Sodium(O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate)の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g (84mmol) とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate 5g (14mmol) のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g (70mmol) を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗

浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)を3.4g (69%) 得た。なお、多量に合成する場合は、上記の各原料のモル比をあわせて行った。

【0286】形状：白色粉体

融点：294-302℃ (分解)

¹H-NMR(DMSO, δ) : 1.078(3H, t, J=7Hz), 1.354(18H, s), 2.711(2H, d), 3.724(2H, m, J=7Hz), 6.626(1H, s), 6.9665(2H, s)

元素分析 (カッコ内は理論値) : Na 6.36%(6.56%), P 9.18%(8.84%)

【0287】2. 0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid (リン化合物A) の合成
室温で攪拌下、Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 1g (2.8mmol) の水溶液20ml に濃塩酸1.5gを加えて1時間攪拌した。反応混合物に水150mlを加え、析出した結晶をろ取、水洗、乾燥して0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acidを826mg (88%) 得た。なお、多量に合成する場合は、上記の各原料のモル比をあわせて行った。

形状：板状結晶

融点：126-127℃

¹H-NMR(CDCl₃, δ) : 1.207(3H, t, J=7Hz), 1.436(18H, s), 3.013(2H, d), 3.888(2H, m, J=7Hz), 7.088(2H, s), 7.679-8.275(1H, br)

【0288】(ポリエステル)の重合) 重合反応缶に高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol% 加え、0.25Mpaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート (BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET混合物という) を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%加え、上述のリン化合物Aの10g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン化合物Aとして0.04mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間 (AP) は103分であった。重縮合にて得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。

【0289】得られたPETレジンの特性は、固有粘度が0.65dl/g、酸価が2.0eq/ton、DEGが2.0mol%であった。また、熱特性は、融点

(Tm) が257.5℃、昇温結晶化温度 (Tc1) が164.1℃、降温結晶化温度 (Tc2) が185.4℃であった。色相はL値が68.3、a値が-1.1、b値が1.9であった。

【0290】また、上記のPETレジンチップの熱安定性パラメータ (TS) は0.16、熱酸化パラメータ (TOS) は0.01未満、耐加水分解性パラメータ (HS) は0.04、溶液ヘイズ (SH) は0.04%であった。

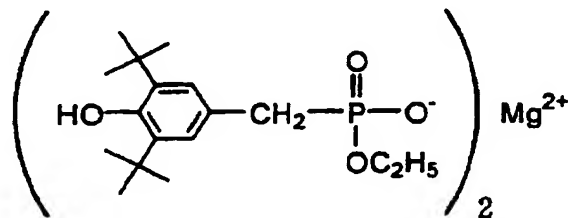
【0291】上記溶融重合で得られたPETレジンチップを用いて、実施例1と同様にして二軸配向PETフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。また、フィルムの黒ずみは、実施例1と同様に、重合触媒として従来の三酸化アンチモンを用いて製造したポリエステルをフィルム原料とした場合と比べ改善されていた。

【0292】(実施例3)

(リン化合物の合成例) 下記式(52)で表されるリン化合物のマグネシウム塩 (リン化合物B) の合成

【0293】

【化52】



【0294】1. Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g (84mmol) とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate 5g (14mmol) のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g (70mmol) を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)を3.4g (69%) 得た。なお、多量に合成する場合は、上記の各原料のモル比をあわせて行った。

【0295】形状：白色粉体

融点：294-302℃ (分解)

¹H-NMR(DMSO, δ) : 1.078(3H, t, J=7Hz), 1.354(18H, s), 2.711(2H, d), 3.724(2H, m, J=7Hz), 6.626(1H, s), 6.9665(2H, s)

元素分析 (カッコ内は理論値) : Na 6.36%(6.56%), P 9.18%(8.84%)

【0296】2. Magnesium bis(0-ethyl 3,5-di-tert-

butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (リン化合物B)の合成
室温で攪拌下、Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 500mg (1.4mmol) の水溶液4mlに硝酸マグネシウム6水和物 192mg (0.75mmol) の水溶液1mlを滴下した。1時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥してMagnesium bis(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を359mg (74%) 得た。なお、多量に合成する場合は、上記の各原料のモル比をあわせて行った。

【0297】形状：白色粉末

融点：>300℃

¹H-NMR(DMSO, δ) : 1.0820(6H, t, J=7Hz), 1.3558(36H, s), 2.8338(4H, d), 3.8102(4H, m, J=7Hz), 6.6328(2H, s), 6.9917(4H, s)

【0298】(ポリエステルの重合) 重合反応缶に高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%加え、上述のリン化合物Bを酸成分に対して0.02mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間(A P)は39分であった。重縮合にて得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。

【0299】得られたPETレジン特性は、固有粘度が0.65dl/g、酸価が2.0eq/100gであった。また、熱特性は、融点(T_m)が256.5℃、昇温結晶化温度(T_{c1})が165.6℃、降温結晶化温度(T_{c2})が185.1℃であった。色相はL値が66.6、a値が-2.1、b値が4.5であった。

【0300】また、上記のPETレジンの熱安定性パラメータ(TS)は0.19、熱酸化パラメータ(TOS)は0.01未満、耐加水分解性パラメータ(HS)は0.06であった。

【0301】上記溶融重合で得られたPETレジンのチップを用いて、実施例1と同様に二軸配向PETフィルムを得た。得られたフィルム特性を表1に示す。また、フィルムの黒ずみは、実施例1と同様に、重合触媒として従来の三酸化アンチモンを用いて製造したポリエステルをフィルム原料とした場合と比べ改善されていた。

【0302】(実施例4)

(リン化合物のアルミニウム塩の合成例)

0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩(アルミニウム塩A)の合成

【0303】1. Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g (84mmol) とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate 5g (14mmol) のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g (70mmol)を加え、析出物をろ取、インプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱インプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、インプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を3.4g (69%) 得た。なお、多量に合成する場合は、上記の各原料のモル比をあわせて行った。

【0304】形状：白色粉末

融点：294-302℃(分解)

¹H-NMR(DMSO, δ) : 1.078(3H, t, J=7Hz), 1.354(18H, s), 2.711(2H, d), 3.724(2H, m, J=7Hz), 6.626(1H, s), 6.9665(2H, s)

元素分析(カッコ内は理論値) : Na 6.36%(6.56%), P 9.18%(8.84%)

【0305】2. 0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩(アルミニウム塩A)の合成

室温で攪拌下、Sodium(0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 1g (2.8mmol) の水溶液7.5mlに硝酸アルミニウム9水和物 364mg (0.97mmol) の水溶液5mlを滴下した。3時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥して0-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩Aを860mg得た。なお、多量に合成する場合は、上記の各原料のモル比をあわせて行った。

【0306】形状：白色粉末

融点：183-192℃

【0307】(ポリエステルの重合) 重合反応缶に高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、上述のアルミニウム塩Aをポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.02mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテ

レフタレート(IV)が0.65dl/gに到達するまでに要した重合時間 (AP) は、98分であった。重縮合にて得られたポリエチレンテレフタレート(IV)を常法に従ってチップ化した。

【0308】得られたPETレジンの特性は、固有粘度が0.65dl/g、酸価が1.0eq/ton以下であった。また、熱特性は、融点(Tm)が257.1℃、昇温結晶化温度(Tc1)が160.7℃、降温結晶化温度(Tc2)が185.1℃であった。色相はL値が64.3、a値が-1.4、b値が2.3であった。

【0309】また、上記のPETレジンの熱安定性パラメータ(TS)は0.14、熱酸化パラメータ(TOS)は0.01、耐加水分解性パラメータ(HS)は0.03、溶液ヘイズ(SH)は0.03%であった。

【0310】上記溶融重合で得られたPETレジンのチップを用いて、実施例1と同様にして二軸延伸PETフィ

ルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。また、フィルムの黒ずみは、実施例1と同様に、重合触媒として従来の三酸化アンチモンを用いて製造したポリエステルをフィルム原料とした場合と比べ改善されていた。

【0311】(比較例1) 実施例1で用いたシリカ粒子の代わりに、平均粒子径0.1μmの二酸化チタン粒子をPETレジンに対して0.004重量%添加した以外は実施例1と同様にして二軸延伸PETフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。

【0312】(比較例2) 実施例1で用いたシリカ粒子の代わりに、平均粒子径5μm、ばらつき度40%、面積形状係数55%のシリカ粒子をPETレジンに対して10重量%添加した以外は実施例1と同様にして二軸延伸PETフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。

【0313】

【表1】

| | 三次元表面粗さパラメータ | | ヘイズ | 熱安定性 | 走行性 | 耐摩耗性 |
|------|--------------|--------|-----|------|-----|------|
| | SRz(μm) | SΔa(-) | | | | |
| 実施例1 | 0.60 | 0.021 | 1.5 | ◎ | ○ | 5級 |
| 実施例2 | 0.62 | 0.020 | 1.6 | ◎ | ○ | 5級 |
| 実施例3 | 0.62 | 0.022 | 1.5 | ◎ | ○ | 5級 |
| 実施例4 | 0.63 | 0.021 | 1.4 | ◎ | ○ | 5級 |
| 比較例1 | 0.11 | 0.003 | 1.0 | ◎ | × | 5級 |
| 比較例2 | 1.31 | 0.080 | 7.5 | ◎ | × | 2級 |

【0314】

【発明の効果】本発明の配向ポリエステルフィルムは、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外の成分を主成分とし、かつ触媒活性に優れた新規な触媒を用いて製造された、熱安定性に優れたポリエステルのフィルム原料の主たる構成成分とし、ヘイズ値とフィルム表面粗さを特定範囲とすることにより、走行性、耐摩耗性、熱安定性に優れ、かつ透明性が良好であるという効果がある。したがって、本発明の配向ポリエステルフィルムは、例えば、帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、壁紙用、OHPフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用近赤外線吸収フィルム、タッチパネルやエレクトロルミネッセンス用の透明導電性フィルム、マスク

ングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護(TAC)用、偏向板や位相差板の検査用プロテクトフィルム及び/又はセパレータフィルム、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、紫外線防止用、バックグラインドテープ用など、幅広い用途に使用することができる。

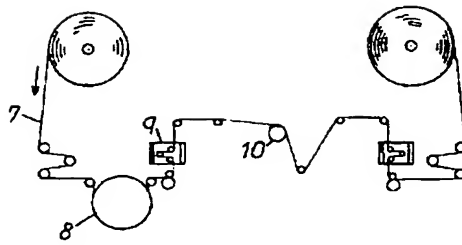
【図面の簡単な説明】

【図1】配向ポリエステルフィルムの耐摩耗性を評価するための装置の説明図である。

【符号の説明】

- 7 フィルム
- 8 ピックアップローラー
- 9 張力検出器
- 10 市販VTR用金属製固定ピン

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷
C 0 8 L 67:00

識別記号

F I
C 0 8 L 67:00

ターマコード* (参考)

(72) 発明者 形舞 祥一
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4F071 AA43 AA45 AA46 AF30Y
AH04 BC01 BC16 BC17
4F210 AA24 AB04 AG01 QC06 QG01
QG18
4J029 AA01 AB01 AB07 AC02 AE03
BA01 BA02 BA03 BA04 BA05
BA07 BA08 BA09 BA10 BB05A
BB10A BB12A BB13A BC05A
BD03A BD04A BD06A BD07A
BF09 BF14A BF18 BF25
BF26 BH02 CA01 CA02 CA03
CA04 CA05 CA06 CB04A
CB05A CB06A CB10A CC04A
CC05A CC06A CD03 CF08
CF15 CH02 DB02 DB13 EA02
EA03 EA05 EB05A EC10
ED08A EG02 EG07 EG09
EH02 EH03 FC02 FC03 FC04
FC05 FC08 FC12 FC14 FC35
FC36 GA13 GA14 GA17 HB01
HB03A HB05 HB06 JA061
JA091 JA121 JA261 JB131
JB171 JB191 JB231 JC121
JC131 JC281 JC341 JC451
JC461 JC471 JC551 JC561
JC571 JC591 JC601 JC621
JC641 JC751 JF021 JF031
JF041 JF071 JF121 JF131
JF151 JF161 JF181 JF221
JF541 JF561 KE02 KE03
KE06 KE07